Searching PAJ 1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 2002-062655 (43)Date of publication of application: 28.02.2002

(51)Int.Cl. 603F 7/039
008F212/14
008K 5/09
008K 5/17
008K 5/5317
008L 5/5317
008L 5/18
005F 7/004
H0IL 21/027
//008F212/14
008F212/12
008F220:18

(21)Application number: 2000-250174 (71)Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing: 21.08.2000 (72)Inventor: OMORI KATSUMI

KINOSHITA YOHEI YAMADA TOMOTAKA TAKAYAMA JUICHI

式(a4)

(54) CROSSLINKABLE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type crosslinkable positive type resist composition having high resolution, excellent in etching resistance and capable of forming a resist pattern adaptable to a recent tendency to form a thinner film.

to a recent tendency to form a thinner film. SOLUTION: In the crosslinkable positive type resist composition containing (A) a resin having alkali solubility increased by the action of an acid and (B) a compound which generates the acid when irradiated with radiation, the component (A) is a copolymer containing a constitutional unit of formula (a1) (where R is H or methyl), a constitutional unit of formula (a2) (where R is H or methyl); R2 is lower alkyl; and (m) is an integer of 3-7) and a crosslinking type constitutional unit of formula (a4) (where R is H or methyl; R3 and R4 are each lower alkyl; (n) is an integer of 1-3; and

A is a single bond or a (n+1)-valent organic group).

四公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-62655 (P2002-62655A)

(43)公開日 平成14年2月28日(2002.2.28)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	テーマユード(参考)
G 0 3 F 7/039	601	G 0 3 F 7/039 6 0 1	2 H O 2 5
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	4 J 1 0 0
5/17		5/17	
5/5317		5/5317	
		審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 8)	頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特顧2000-250174(P2000-250174)	(71)出願人	000220239	
			東京応化工業株式会社	
(22)出顧日	平成12年8月21日(2000.8.21)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地	
(may bright be		(79) S\$HE48	大森 克実	
		(16)767111		
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地	東
			京応化工業株式会社内	
		(72) 発明者	木下 洋平	
		(12) /2 / 12		
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地	釆
			京応化工業株式会社内	
		(74)代理人	100071825	
		(14) 1 (0.2)		
			弁理士 阿形 明 (外1名)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋化ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高解像性で耐エッチング性に優れ、しかも最近の薄膜化に対応しうるレジストパターンの形成が可能ない学増幅型の架橋化ポジ型レジスト組成物を提供するために

【解決手段】 (A) 酸の作用によりアルカリに対する 溶解性が増大する樹脂及び (B) 放射線の照射により酸 を発生する化合物を含有してなるレジスト組成物におい て、(A) 成分が、(aı) 一般式

[化1]

(Rは水素原子又はメチル基)で表わされる構成単位、 (az) 一般式

[化2]



(Rは前記と同じ)で表わされる構成単位、(a3) -

般式 【化3】



 $(R^1$ は水素原子又はメチル基、 R^2 は低級アルキル基、mは $3\sim7$ の整数)で表わされる構成単位及び(a_4) 一般式

[(£4]

(R¹は前記と同じ、R³及びR¹は低級アルキル基。n は1~3の整数、Aは単結合又はn+1 価の有機基)で 表わされる架構型構成単位を含む共重合体である架構化 ボジ型レジズト組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸の作用によりアルカリに対する 溶解性が増大する樹脂及び (B) 放射線の照射により酸 を発生する化合物を含有してなるレジスト組成物におい て、(A) 成分が、(a1) 一般式

[化1]

(式中のRは水素原子又はメチル基である)で表わされる構成単位、(a2)一般式

[/k.2

 (式中のRは前記と同じ意味をもつ)で表わされる構成 20
 誘導体あるいはこれらの(C)成分と(D)成分の両方単位、(a3)一般式

 を、それぞれ(A)成分100質量部当り0.01~

化3.

(式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は低級アルキル基、mは3 \sim 7の整数である)で表わされる構成単位及び (a_4) 一般式

(式中のR¹は前記と同じ意味をもち、R³及びR⁴は低 級アルキル基。nは1~3の整数、Aは単結合又はn+ 1価の有機基である)で表わされる架橋型構成単位を含 む共重合体であることを特徴とする架橋化ボジ型レジス ト組成物。

【請求項2】 構成単位(a3)中のR²が炭素数2~4 の低級アルキル基である請求項1記載の架橋化ポジ型レ ジスト組成物。

【請求項3】 構成単位 (a₄) 中のnが1であり、A

が炭素数1~20の直鎖状、若しくは枝分れ状アルキレン基又は部分的若しくは全体的に環化されたアルキレン 基又は部分的若しくは全体的に環化されたアルキレン 基では、12世紀では、12世紀では、19世紀には、19世紀では、19世紀には、19世紀では、19

2

【請求項4】 構成単位 (a₄) 中のnが1であり、A が炭素数2~10の直鎖状アルキレン基、R³及びR⁴が メチル基である請求項1又は2記載の架橋化ボジ型レジ スト額政物。

【請求項6】 (A) 成分が、2. 3 8質量や濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する膜 減量5~500 nm/秒を示すものである請求項1ない し5のいずれかに記載の架橋化ポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 さらに、(C) 第三級語肪族アミン又は (D) 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその 誘導体あるいはこれらの(C)成分と(D)成分の両方 を、それぞれ(A)成分100質量部当り0.01~ 1.0質量部の範囲で含する語求項しないし6のいず

れかに記載の架橋化ポジ型レジスト組成物。 【請求項8】 (D)成分がサリチル酸又はフェニルホスホン酸である請求項7記載の架橋化ポジ型レジスト組

成物。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、高解像性で耐エッ チング性に優れるレジストパターンを形成可能な化学増 幅型の架橋化ポジ型レジスト組成物に関するものであ る。

[0002]

【従来の技術】最近、化学増幅型ポジ型レジストを有機 又は無機の下層反射防止限と併用することにより、0. 15~0.22μm付近の解像性が達成され、このよう な微細なレジストパターンを必要とするリソグラフィー プロセスが実用化され、すでに一部層産されている。

【0003】 一方、半導体素子の機能化のニーズはます ます高まり、K r F エキシマレーザーを用いたの、12 ~ 0.15 μ mの機能パターンを必要とする次世代プロ セスの開発が進められている。このような高解像性を目 的とするリングラフィープロセスにおいては、レジスト 競摩の薄膜化 (0.6 μ m以下) が求められるが、薄膜 化により形成されたレジストパターンは耐エッチング性 が劣るという問題が新たた生じてくる。

【0004】 従来、ヒドロキシスチレン単位を含む重合 体又は共重合体をベース樹脂成分として用い、その小酸 基をジビニルエーテルなどによりベース樹脂間で架橋さ せた、いわゆるクロスリンクタイプの化学増幅型ポジ型 レジストが知られている(特開平6-148889号公 報、特開平8-305025号公報)。しかし、このよ うなクロスリンクタイプの化学増幅型ポジ型レジスト は、一般的には従来のレジストより耐エッチング性は向

3

上するが、レジスト膜を薄膜化した場合の解像性や耐エ ッチング性の点では十分に対応できないのが現状であ る。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 事情のもとで、高解像性で耐エッチング性に優れ、しか 10 単位、(a3)一般式 も最近の薄膜化に対応しうるレジストパターンの形成が 可能な化学増幅型の架橋化ポジ型レジスト組成物を提供 することを目的としてなされたものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、化学増幅 型の架橋化ポジ型レジスト組成物について鋭意研究を重 ねた結果、特定の構成単位を含む共重合体からなる樹脂 を用いることにより、高解像性で耐エッチング性に優 れ、しかも薄膜化のニーズにこたえられるパターンを与 えるものが得られることを見出し、この知見に基づいて 20 本発明をなすに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、(A)酸の作用によ りアルカリに対する溶解性が増大する樹脂及び(B)放 射線の照射により砂を発生する化合物を含有してなるレ ジスト組成物において、(A) 成分が、(a1) 一般式 【化5】

(式中のR1は前記と同じ意味をもち、R3及びR4は低 級アルキル基、nは1~3の整数、Aは単結合又はn+ 40 1価の有機基である)で表わされる架橋型構成単位を含 む共重合体であり、さらに場合により、(C)第三級脂 肪族アミン又は(D) 有機カルボン酸又はリンのオキソ 酸若しくはその誘導体あるいはこれらの(C)成分と (D) 成分の両方を含有してなる架橋化ポジ型レジスト 組成物を提供するものである。

[0008]

【発明の実施の形態】本発明の架橋化ボジ型レジスト組 成物においては、(A)成分である酸の作用によりアル カリに対する溶解性が増大する樹脂として、(a1) - 50

(式中のRは水素原子又はメチル基である) で表わされ る構成単位。(a2) 一般式

【化6】 R - C - C H 2-(II)

(式中のRは前記と同じ意味をもつ)で表わされる構成

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
-C - C H_{2} - \\
C = 0 \\
C = R^{2}
\end{array}$$
(1111)

(式中のR1は水素原子又はメチル基、R2は低級アルキ ル基、mは3~7の整数である)で表わされる構成単位 及び(a4)一般式

[化8]

【化7】

(式中のRは前記と同じ意味をもつ)で表わされる構成 単位、(az)一般式

[(k:1.0]]

[化9]

(式中のR¹は水素原子又はメチル基、R²は低級アルキル基、mは3~7の整数である)で表わされる構成単位及び(a₁)一般式 【作12】

(式中のRは前記と同じ意味をもつ)で表わされる構成 単位、(a3)一般式

[化11] R1 - C - C

$$\begin{array}{c} R^1 \\ \dot{\Gamma} \\ C - C H_8 - \\ \dot{\Gamma} \\ C = 0 \\ O \\ C H_3 \\ \end{pmatrix}_{n}$$
 10

(式中のR¹は前記と同じ意味をもち、R³及びR⁴は低 級アルキル基、nは1~3の整数、私は単結合又はn+ 1 価の有機基である)で表わされる架構型構成単位を必 3構成単位とする共重合体を用いることが必要である。 【0009】この(A) 成分の機酷は、構成単位

(a1) によりアルカリ可溶件及び耐エッチング件、構 成単位(a2)によりアルカリ不溶件及び耐エッチング 性が付与されている。また構成単位(a3)は、酸解離 性溶解抑制基を有する単位で、露光により発生する酸の 作用で第三級アルキル基が脱離し、エステル部がカルボ キシル基に変化する。したがって、露光前は(A)成分 の樹脂はアルカリ不溶性であったのが、露光後はアルカ リ可溶性に変化する役割を果たしている。このものの未 露光部は、該第三級アルキル基の2つのアルキル基が結 合したモノシクロアルキル基、すなわち環状基のため、 従来の鎖状第三級アルキル基、例えば t e r t - プチル 基よりも耐エッチング性に優れ、コントラストの差も大 40 きい。このモノシクロアルキル基は、シクロプチル基、 シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル 基、シクロオクチル基であるが、特に高解像性で焦点深 度幅が優れている点でシクロペンチル基、シクロヘキシ ル基が好ましい。上記構成単位 (a3) におけるR2で示 される低級アルキル基としては、酸解離性に優れている 点で、エチル基、プロピル基のような炭素数2以上のア ルキル基が好ましい。

【0.01.0】次に、構成単位 (a_4) は、少なくとも 2 構成単位 (a_4) はAが2 \sim 10の直鎖状 個のアクリル酸又はメタクリル酸第三級アルキルエステ 50 で、 R^3 及び R^4 がメチル基のものである。

ルが、それぞれの第三級炭素原子に結合している1個の アルキル基において、有機基を介して連結した架機型単 位であって、露光により発生する酸の作用より、構成 単位(a3)の場合と同様、エステル基がカルボキシル 基に変化し、露光部の共重合体をアルカリ可溶性に変え る。一方、未露光部においては、架機基のまま現るの で、共重合体はアルカリ下溶性を維持する。このため、 アルカリ現像液に形成されるレジストパターンはコント ラストの差が大きく、耐エッチング性に優れたものとな る。

【0011】この構成単位(a4)におけるR3及びR4 の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソ ブチル基、tert・ブチル基、n・ペンチル基などを 挙げることができる。また、Aは単結合又は(n+1) 個の結合手を有する有機基、好ましくは炭素数1~20 の炭化水素基である。nが1の場合の炭化水素基の例と しては、直鎖状若しくは枝分れ状アルキレン基、シクロ アルキレン基又はアリーレン基などがあり、nが2の場 合の炭化水素基の例としては、上記のアルキレン基、シ クロアルキレン基又はアリーレン基の中の水素原子の1 個が脱離した三価の基を、またnが3の場合の炭化水素 基の例としては、上記のアルキレン基、シクロアルキレ ン基又はアリーレン基の中の水素原子の2個が脱離した 四価の基をそれぞれ挙げることができる。特に好ましい 構成単位(a4)はAが2~10の直鎖状アルキレン基

【0012】 このような架橋型構成単位 (a4) は、例 えばアクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの反応 性官能的誘導体、例えば酸ハライド2ないし4分子を各 末端に水酸基を結合した第三級炭素原子をもつジオール 類、トリオール類又はテトロール類のような水酸基2な いし4個をもつアルコール類1分子と結合させて得られ る2ないし4個のエチレン性不飽和結合をもつジエステ ル、トリエステル又はテトラエステルから誘導される。 【0013】上記のジオール類としては、例えば、2. 3 - ジメチル - 2, 3 - プタンジオール、2, 3 - ジエ 10 チル-2, 3-ブタンジオール、2, 3-ジ-n-プロ ピル・2、3-ブタンジオール、2、4-ジメチル・ 2, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 2, 4 ペンタンジオール、2、4 - ジ - n - プロピル - 2、 4 - ペンタンジオール、2、5 - ジメチル - 2、5 - ヘ キサンジオール、2、5 - ジエチル - 2、5 - ヘキサン ジオール、2、5 - ジ - n - プロピル - 2、5 - ヘキサ ンジオール、2、6 - ジメチル - 2、6 - ヘプタンジオ ール、2、6 - ジエチル・2、6 - ヘプタンジオール。 2. 6 - ジ - n - プロピル - 2. 6 - ヘプタンジオール 20 のようなグリコール類を、トリオール類としては、例え ば2、4-ジメチル-2、4-ジヒドロキシ-3-(2 ヒドロキシプロピル)ペンタン、2、4 - ジエチル - 4 - ジヒドロキシ・3 - (2 - ヒドロキシプロピー) ル) ペンタン、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロキ シ・3・(2・ヒドロキシプロピル) ヘキサン、2,5 ジエチル・2, 5 - ジヒドロキシ・3 - (2 - ヒドロ キシプロピル) ヘキサンのようなトリオール類、テトロ ール類としては、エリトリット、ペンタエリトリット、

(式中のR¹は前記と同じ意味をもつ)で表わされるト リエステルである。

[0015] なお、本祭明における(A) 成分においては、アルカリに対する溶解量がレジストパターンの解像性、レジストパターンの形などのまなレジスト特性を決定するファクターであるため、2、3条質量やデトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する23℃における順速値が5~500 nm/粉、特に10~300 nm/粉の範囲になるように調製することが好ましい。[0016] この(A) 成分として用いられる各構成単位の含有耐たについては、特に制限はないが、構成単位 60

2, 3, 4, 5 - ヘキサンテトロールのようなテトロール額をそれぞれ挙げることができる。

【0014】これらのジエステル又はトリエステルの中 で特に好ましいのは、一般式

[化13] R¹ R¹

$$H_2C = 0$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

(式中のR¹は前記と同じ意味をもち、pは0、1又は 2である)で表わされるジエステル及び一般式

R1*
(a1) が50~80モル%、好ましくは65~80モル%、構成単位(a2) が1~25モル%、好ましくは5~20モル%、機成単位(a3) が3~25モル%、好ましくは5~20モル%、交生なしない。 20年の表現を指している。 ないし(a1) が5~15モル%、好ましくは3~10年の上のは10分にも、所望に応じ本法制の効果をそこなわない範囲において、これまでK r F 用やボンドルの機能が体又はメタウルル機能等体単位として提案されている種々の構成単位を含ませることができる。

【0017】また、本発明の架橋化ポジ型レジスト組成

物においては、(B) 成分である放射線の照射により機 を発生する化合物(以下、機発生剤と称する)として は、従来、化学端原型ホトレジストにおいて使用される 公知の機発生剤の中から適宜選択して用いることができ るが、特に好ましいのは炭素数1~10のブルオロアル キルズルホン版をオンのオニウム壁である。

【0019】本簿別においては、この(B)成分の酸発 20 生剤は単築で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで 用いてもよい。その配合歴は、前記(A)成分100質 量部に対し、通常1~10質量部の範囲で選ばれる。こ の酸発生剤が1質量部未満では像形成ができにくいし、 10質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性 が低下する。

【0021】 これらの第三級酢筋族アミンは年独で用いてもよい。また、その配合電は、露光から露光能の加熱処理までの引 40 苦菌き総時女産性、レジストパターン形状、解除娘女どの点から、前記(A)成分100重節に対し、通常 0、01~1.0質量部の範囲で選ばれる。

【0022】さらに、本楽即組成物においては、(C) 成分の添加による態度劣化を防止し、各種基板に対して 依存性をなくし良好なレジストパターンを得るために、 必要に応じ(D)成分として、有機カルボン酸又はリン のオキン酸皆しくはその誘導体あるいはこれらの(C) 成分と(D)成分の両方を含有させることができる。 【0023】この有機カルボン酸としては、酸和又は不 酸和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、オキシカル ボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、労告 族カルボン酸、例えばア・ヒドロキン安息香酸。0 - ヒ ドロキン安息香酸、2,5 - ジヒドロキン安息香酸、2,6 - ジヒドロキン安息香酸、2,4 - ジヒドロキン安息香酸、2,6 - ジヒドロキン安息香酸、2 - ビニル 安息香酸、3 - ジヒ・ドロキン安息香酸、2 - ビニル 安息香酸、4 - ビニルな見香酸、フタル酸、テレフタル 酸、イソフタル酸などが率すられる。これらの中で、特 にサリチル酸が好ましい。

【の024】また、リンのオキン酸替しくはその誘導体 の例としては、リン酸、リン酸ジ・n・ブチルエステ ル、リン酸ジフェニルエステルルとのリン酸、あるいは それらのエステルのような誘導体、ホスホン酸・オステ ナル、フェニルホステル、ホスホン酸ジフェニルエス テル、フェニルホスホン酸・ホスホン酸ジフェニルエス テル、カスホン酸ジスジルエステルなどのホスホン酸 投びそれらのエステルのような誘導体、ホスマイン酸、 フェニルホスフィン酸などのホスフィンで放く フェニルホスフィン酸などのホスフィンで放く サルフェニルホスフィンではなどのホスフィンでは サルフェニルホスフィンではなどのホスフィンでは 特にフェニルホスカーが数やましい。

【0025】この(D)成分の配合量は、前記(A)成 分100質量能に対し、通常0.01-1.0質量能が対 範囲で選ばれる。この量が0.01質量能未満では、超 引きやテーパー形状を防止する効果が十分に発揮されないし、1.0質量能を超えるとレジストパターンの膜滅 りを生じる。都引き、テーパー形状及びレジストパターンの膜減りなどを効果的に防止する点から、この(D) 成分の芽ましい配合量は0.1~0.5質量部の範囲で まる。

【0026】本発明の架橋化ポジ型レジスト組成物は、 その使用に当って、上記各成分を溶剤に溶解した溶液の 形で用いるのが好ましい。この際用いる溶剤の例として は、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノ ン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノンなどのケ トン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモ ノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリ コールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピ レングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコー ル、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノ メチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエ ーテル、モノプチルエーテル又はモノフェニルエーテル などの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサン などの環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢 酸メチル、酢酸エチル、酢酸プチル、ピルビン酸メチ ル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、 エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げる ことができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以 上混合して用いてもよい。

めの付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤 などの慣用されているものを添加含有させることができ る。

【0028】本発卵組成物の使用方法としては、従来の ホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適化行うには、まずシリコンウエーハのよう な支持体上に、又は必要止応じ有機系又は無機系反射的 に脚を設計と支持体上に、該シンス・利息機が高液をス ピンナーなどで塗布し、ブレベークして爆光層を形成さ せ、これに例えばK r f 第次装置などにより、K r F エ キシマレーザー光を所覚のマスクパターンを介して照婚 して像形成露光したのち、加熱処理する。なお、本発明 で用いる(A)成分中の1・アルキルシクロペキシル語 は、アセタール基や1 e f r で ブトキシカルボニルオキ シ基に比べると、酸により脱離しばくい保護基であるた め、上記ブレベークと露光後の加熱処理の温度は、を 老礼130で以上、特に140で以上が寄ましい。

【0029】次に、これを開輸液、例えばの. 1~10 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の ようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。こ 20 形成方法でマスクバターンに出実なバターンを得るこ とができる。本発明の架橋化ボジ型レジスト組成物は電 子線用ボン型レジストとしても好適である。

[0030]

【発明の効果】本発明によると、高解像性で耐エッチン グ性に優れるレジストパターンを形成可能な化学増幅型 の架橋化ポジ型レジスト組成物が提供される。

[0031]

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に 説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定 30 されるものではない。

【0032】実施例1

(B) ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスル 40 ホネート3 質量部。(C) トリエタノールアミンO. 1 6 質量部及び (D) フェニルホスホン酸O. 1 6 質量部 を、乳酸エチル5 0 0 質量部に溶解し、さらにフッ素・ シリコーン条界の話性相 [商品名 「R − 0 8] (大日本 インキ社製)] を全量に対してO. 1 質量部を添加した のち、孔径O. 2 μmのメンブレンフィルターを通して ろ造し、ボジ型レジスト溶液を得か。

【0033】一方、反射防止膜形成剤 [商品名「AR3」(シップレー社製)] により、膜厚60nmの反射

防止膜を形成したシリコンウエーハ上に上記ボジ型レジ 50 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に

12 スト溶液をスピンコートし、ホットプレート上で140 でで90秒間プレベークすることにより、膜厚0.45 μmのレジスト層を形成した。

【0034】次いで、ハーフトーンマスクを介して縮小 投影源光装置NSRS-2038 (ニコン社製、NA = 0.68) により、KrFエキンマレーザーを選択的に 照材したのち、140でで90時間熱処理し、次いで 2.38質量等濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロ キンド水溶液により23でにおいて60秒間パドル規像 し、最後に100で60秒間ポストペークすることに よりまジ型のレジストパターンを得た。

実施例1において、(A)成分をヒドロキシスチレン単

【0036】実施例2

位70.0 モルルとメチレン単位15.0 モルルと1エチルシクロペキシルアクリレート10.0 モルルと
2.5・ジメチル・2.5・ジヒドロキシ・3 (2ヒドロキシブロビル) ペキサンのトリアクリレート5.
0 モルルとからなる質量平均分子量25000の共重合体(2.3 客質撮影・ラメチルアンモニウ丸ヒドロキシド水溶液に対する23℃における溶解量100 人物)100質量能で変えた以外は、実施例1と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様なレジストパターニングを行った。このようにして、良好応形状の0.13μmホールパターンを得る。
5.0、13μmのホールパターンが得られる焦点深度

幅は0. 4 µmであった。さらに、実施例1と同様にし

て単位時間当りの膜減量を求めたところ、7.0 nm/

秒であった。 【0037】実施例3

実施例 において、(B) 成分をジフェニルヨードニウ ムノナフルオロメタンスルホネート4.5質量部に代え た以外は、実施例 1 と同様にしてボジ型レジストが後を 調製し、次いで実施例 1 と同様なレジストがターニング を行った。このようにして、良好な形状のの.13 μ ホールパターンを得た。また、0.13 μ mのホールバ ターンが得られる焦点液度幅は0.4 μ mであった。さ らに、実施例 1 と同様にして単位時間当りの頭葉類を求 めたところ、7.5 mm/分であった。

【0038】比較例1

実施例1において、(A)成分をヒドロキシスチレン単位65.0 モル%とスチレン単位20.0 モル%と1-エチルシクロペート15.0 モル%とからなる質量平均分子量12000の共重合体(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド次溶液に

対する23℃における溶解量80Å/秒)100質量部 に代えた以外は、実施例1と同様にして、ポジ型レジス ト溶液を調製し、次いで実施例1と同様なレジストパタ ーニングを行った。このようにして、ややテーパー形状 の0. 16 μmホールパターンを得た。また、0. 16 μ mのホールパターンが得られる焦点深度幅は 0. 4 μ mであった。さらに、実施例1と同様にして単位時間当 りの膜減量を求めたところ、8.0 nm/秒であった。 【0039】比較例2

位70.0モル%とスチレン単位15.0モル%とte rt - ブチルアクリレート10モル%と2.5 - ジメチ

ル-2、5-ヘキサンジオールのジアクリレート5、0 モル%とからなる質量平均分子量25000の共重合体 (2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシ ド水溶液に対する23℃における溶解量80Å/秒)1 00質量部に代えた以外は、実施例1と同様にして、ボ ジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様なレ ジストパターニングを行った。このようにして、良好な 形状の $0.15 \mu m$ ホールパターンを得たが、限界であ った。また、0. 15 μmのホールパターンが得られる 実施例1において、(A)成分をヒドロキシスチレン単 10 焦点深度幅はO.4 μmであった。さらに、実施例1と 同様にして単位時間当りの膜減量を求めたところ、1 2.0 nm/秒であった。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C O 8 L 25/18		COSL 25/18	
G O 3 F 7/004	5 0 1	G O 3 F 7/004	5 0 1
HO1L 21/027		(CO8F 212/14	
//(CO8F 212/14		212:12	
212:12		220:18	
220:18		220:20)	
220:20)		HO1L 21/30	5 0 2 R

(72) 発明者 山田 知孝

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京店化工業株式会社内

(72)発明者 高山 寿一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC08 AD03 BEOO BE10 BG00 CB14 CB16 CB17 CB41 CB51 CC20 DA34 FA17

> 4.IOO2 BCO71 BC121 DHO28 EB116 FF098 FF118 FN027 FN107 EW048 EW128 EW138 GP03 4J100 AB02Q AB07P AL08R AL62S ALG3S BAO3P BCO3R BCO4R

> > CAO6 JA38